

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/38277 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B03D 1/00**

[DE/DE]; Mainzer Landstrasse 84, D-65795 Hattersheim  
(DE). GOMEZ, Jaime [CL/CL]; Santa Elena 221 Maipu,  
Santiago de Chile (CL). ARENDS, Miguel, Angel  
[CL/CL]; Los Juncos 272 Las Condes, Santiago de Chile  
(CL). ERNSTORFER, Norbert [DE/CL]; Benito Perez  
Galdos 2093 La Reina, Santiago de Chile (CL).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/12628**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Oktober 2001 (31.10.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(74) Anwalt: **MIKULECKY, Klaus**; Clariant Service GmbH,  
Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AU, CA, ES, MX, PL,  
PT, US.**

(30) Angaben zur Priorität:  
100 55 126.2 7. November 2000 (07.11.2000) **DE**

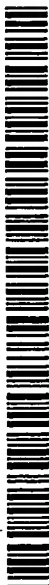
**Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH];**  
Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HESSE, Heinrich**



**WO 02/38277 A2**

(54) Title: **COLLECTOR FOR NON IRON METAL SULPHIDE PREPARATION**

(54) Bezeichnung: **SAMMLER FÜR DIE AUFBEREITUNG VON NICHT-EISEN-METALLSULFIDEN**

(57) Abstract: The invention relates to a flotation reagent containing compounds of general formula (1) and (2) wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently represent alkyl groups containing 1 - 18 carbon atoms, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently represent hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, and M represents hydrogen or an alkaline metal, in a weight ration of (1): (2) = 95:5 - 75:25.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Flotationsreagenz, enthaltend Verbindungen der Formel (1) und (2), worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten, und M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht, im Gewichtsverhältnis von (1):(2) = 95:5 bis 75:25.



## Sammler für die Aufbereitung von Nicht-Eisen-Metallsulfiden

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen aus Thiocarbamaten und Mercaptobenzthiazolen als Sammler für Erze, insbesondere sulfidische Erze.

Die Auftrennung von Mineralien wird durch eine Reihe verschiedener Prozesse, wie z.B. elektrostatische- oder magnetische Auftrennung, bewirkt. Um jedoch fein verteilte Erze aufzutrennen, ist der Flotationsprozess das wirtschaftlich einzig vernünftige Verfahren. Die anderen Prozesse sind entweder nur anwendbar für bestimmte Mineralien oder beschränkt auf spezielle Mineralienkombinationen. Die Flotation nutzt die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Oberfläche der verschiedenen Mineralien und kann mit einer Vielzahl unterschiedlicher Chemikalien durchgeführt werden.

Im Flotationsprozess kann die Auftrennung der verschiedenen Mineralien erreicht werden, indem Chemikalien zugegeben werden, die die Benetzbarkeit der einzelnen Mineralien in der Flotationstrübe kontrollieren.

Diese Chemikalien können grob in einige wenige Kategorien eingeteilt werden, nämlich Sammler, Schäumer, Drücker, Aktivatoren und Modifizierungsmittel.

- 25 Sammler sind die Reagenzien, die hauptsächlich für die Hydrophobierung des Wertminerals sorgen. Sie sind oberflächenaktive organische Substanzen, die an der Oberfläche des Minerals adsorbiert werden. Sammler enthalten eine polare funktionelle Gruppe, die wegen ihrer Hydrophilie mit der Mineralienoberfläche verbunden ist, und eine unpolare Gruppe, die aufgrund ihrer Hydrophobie an eine Luftblase geheftet ist. Der hydrophobe Teil des Sammlers ist üblicherweise ein Kohlenwasserstoffrest. Sammler werden entweder aufgrund ihrer funktionellen Gruppe oder nach dem Typ des gesammelten Minerals eingeteilt.
- 30 Wichtige kommerziell verfügbare Sammler sind Xanthate, Dithiophosphate und

Thionocarbamate (Schubert: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Band II, 1977, S. 296 ff). Aber in manchen Fällen (z.B. beim Vorliegen komplexer Mischerze) ist das mit diesen Standardsammlern erreichbare Ausbringen und die Selektivität völlig unbefriedigend, so dass spezielle Sammlertypen benötigt  
5 werden.

Thionocarbamate sind selektive und hochaktive Sammler für viele Sulfidminerale, besonders für Kupferminerale und Zinkblende. Das Hauptanwendungsgebiet ist die Flotation von Kupfererzen, in denen als Wertminerale vor allem Kupferglanz  
10 (Chalkosin  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Kupferindigo (Covellin  $\text{CuS}$ ), Kupferkies (Chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$ ), Buntkupferkies (Bornit  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) und Tetraedrit ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) vorliegen. Eine hohe Selektivität von Thionocarbamat zukommt vor allem bei den Erzen zur Geltung, in denen die Kupferminerale von größeren Gehalten an Eisensulfidmineralen (Pyrit, Markasit, Pyrrhotin, Arsenopyrit) begleitet werden.

15

US-4 699 711 offenbart ein Verfahren zur Schaumflotation von Sulfidmineralien, insbesondere von kupferhaltigen Sulfidmineralien, und einen entsprechenden Sammler. Dieser Sammler enthält in einer bevorzugten Ausführungsform  
kurzkettig alkylsubstituierte Thionocarbamate.

20

Mercaptobenzthiazol ist im neutralen bis sauren Bereich ein hochwirksamer Allround-Sammler für alle Sulfidminerale von Ag, Cu, Pb, Zn, Bi, Sb, As, Ni, Co, Mo und Fe, sowie von gediegenen Metallen wie Cu, Bi, Ag, Au und PGM (Platingruppe-Metalle). In manchen Fällen übertrifft es die stärksten Xanthate  
25 (K-amyloxanthat, K-hexyloxanthat) an Aktivität, was nicht nur für niedrige pH-Werte ( $< 4$ ) gilt, bei denen Xanthate ihre Wirksamkeit verlieren. Mercaptobenzthiazol kann sowohl allein als auch in Kombination mit anderen Sulfhydrylsammlern wie Xanthaten, aromatischen und aliphatischen Dithiophosphaten, Thiocarbamaten, Xanthogensäureestern usw. eingesetzt werden. Mercaptobenzthiazol unterstützt  
30 die Aktivität und Selektivität der anderen Sammler, deren Auswahl durch das zu flotierende Mineral und den Charakter des Erzes bestimmt werden.

Thionocarbamate und Mercaptobenzthiazole werden beschrieben in Schubert:

Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Band II, 1977, S. 300 ff.

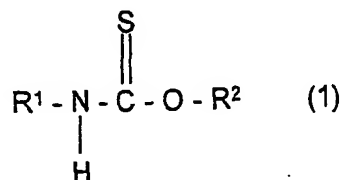
- O-Isopropyl-N-ethylthionocarbamat und 2-Mercaptobenzothiazol werden in R. Woods et al., Minerals Engineering, Vol. 13, No. 4, pp. 345 - 356 als Sammler für
- 5 Kupferminerale beschrieben. Das Dokument nennt jedoch keine Mischungen dieser Stoffe als geeignete Sammler.

- EP-A-0 298 392 offenbart ein Flotationsverfahren und einen Sammler für sulfidische Mineralien. Der Sammler besteht aus einem primären oder
- 10 sekundären Amin, welches Alkyl- oder Alkenylsubstituenten mit 8 bis 22 C-Atomen trägt, sowie einer Schwefelverbindung. Als Schwefelverbindung werden unter anderem Mercaptobenzthiazole und Thionocarbamate genannt, nicht jedoch deren Mischungen.

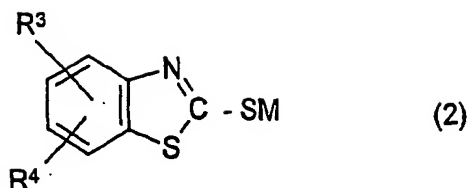
- 15 Aufgabe vorliegender Erfindung war es, ein verbessertes Flotationsreagenz für sulfidische Erze aufzufinden, insbesondere für Kupfererz, wobei das Reagenz insbesondere für solche Erze geeignet sein soll, die mit weiteren Wertmineralien assoziiert sind. Das Flotationsreagenz soll darüber hinaus in geringeren Mengen wirksam sein als die Flotationsreagenzien des Standes der Technik.

- 20 Überraschend wurde nun gefunden, dass Thionocarbamate in Verbindung mit Mercaptobenzthiazolen die Flotation sulfidischer Erze verbessern, insbesondere die Flotation von Kupfererz, das mit Molybdän und/oder Gold assoziiert ist.

- 25 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Flotationsreagenz, enthaltend Verbindungen der Formel (1)



und (2)



worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, und  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeuten, und M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht, im Gewichtsverhältnis von (1) : (2) = 95:5 bis 75:25.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Flotationsreagenzes zur Flotation sulfidischer Erze. Bei den sulfidischen Erzen handelt es sich vorzugsweise um kupferhaltige Erze.

$R^1$  und  $R^2$  können für geradkettige oder verzweigte Reste stehen. Sie bedeuten vorzugsweise  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, insbesondere  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl. Die Verbindung der Formel (1) ist in einer bevorzugten Ausführungsform O-Isopropyl-N-ethylthionocarbamat (IPETC).

$R^3$  und  $R^4$  können an jeder der freien aromatischen Positionen stehen. Sie bedeuten vorzugsweise  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl, insbesondere H. M steht vorzugsweise für Na.

20

Das Mischungsverhältnis der Verbindungen der Formeln 1 und 2 liegt vorzugsweise zwischen 93:7 und 80:20, insbesondere zwischen 92:8 und 87:13 nach Gewicht.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Flotationsreagenz bis zu 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Flotationsreagenzes an Diethylenglykol oder Mono- bzw. Diethanolamin.

Das erfindungsgemäße Flotationsreagenz ist vorzugsweise im wesentlichen frei von alkyl- bzw. alkenylsubstituierten Aminen, in denen die Alkyl- bzw.

30

Alkenylgruppen keine Hydroxylgruppen enthalten.

- Mit dem erfindungsgemäßen Flotationsreagenz können bei der Flotation von Nicht-Fe-Metallsulfiden im Vergleich zu Standardsammlern verbesserte Resultate bei Selektivität und Ausbeute erreicht werden.

- Flotiert werden können alle Metallsulfide (außer Fe), wobei Cu, Mo, Pb, Zn und Ni besonders hervorzuheben sind. Besonders gute Ergebnisse sind bei der Aufbereitung von Cu, Zn und Mo zu beobachten. Das erfindungsgemäße Flotationsreagenz ist in einem weiten pH-Bereich anwendbar (2 bis 12) und wird der wässrigen Trübe in einer Konzentration zwischen vorzugsweise 0,01 und 1,0 kg/Tonne Trübe zugesetzt.

- Mit dem erfindungsgemäßen Flotationsreagenz wird vor allem bei komplexen Cu-haltigen Mischserzen eine signifikante Verbesserung von Selektivität und Ausbringen erreicht.

#### Beispiel

- Herstellung der Sammlermischung

Die Komponenten werden bei 50 bis 80°C in einem Rührkessel gemischt, bis eine homogene Lösung vorliegt.

- Anwendungstechnische Untersuchungen: Flotation von Chalkopyrit

Bsp. Nr.	Aufgabe % Cu	Konzentr. % Cu	Abgang % Cu	Menge %	Ausbrin- gen Cu	Sammler Typ	Zugabe g/t
1 (V)	1,41	9,7	0,14	13,3	91,4	Thionocarbamate *	22
2 (V)	1,41	10,8	0,13	12,0	91,9	Thionocarbamate *	22
AVR 1-2	1,41	10,3	0,14	12,7	91,7	Thionocarbamate *	22
3 (V)	1,42	11,4	0,14	11,4	91,3	Thionocarbamate *	22
4 (V)	1,42	11,3	0,12	11,7	92,5	Thionocarbamate *	22
AVR 3-4	1,42	11,3	0,13	11,6	91,9	Thionocarbamate *	22

Bsp. Nr.	Aufgabe % Cu	Konzentr. % Cu	Abgang % Cu	Menge %	Ausbrin- gen Cu	Sammler Typ	Zugabe g/t
5	1,42	11,5	0,15	11,19	90,6	Na-Mercaptobenzthiazol	22
6	1,41	11,2	0,14	11,48	91,2	Na-Mercaptobenzthiazol	22
AVR 5-6	1,42	11,4	0,15	11,34	90,9	Na-Mercaptobenzthiazol	22
7	1,42	12,1	0,12	10,9	92,5	erf. Sammler **	22
8	1,40	13,9	0,12	9,3	92,2	erf. Sammler	22
AVR 7-8	1,41	13,0	0,12	10,1	92,4	erf. Sammler	22

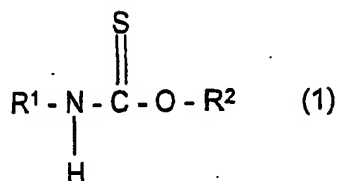
\* N-Ethyl-O-isopropylthionocarbamat

\*\* Der erfindungsgemäße Sammler ist eine Mischung aus 65 Gew.-% N-Ethyl-O-isopropyl-thionocarbamat, 5 Gew.-% Mercaptobenzthiazol-Natriumsalz und 30 Gew.-% Diethylenglykol AVR Durchschnitt

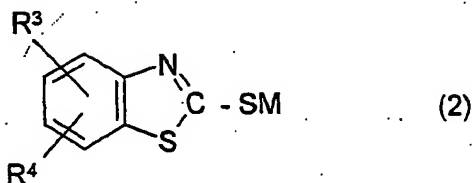


# Patentansprüche

1. Flotationsreagenz, enthaltend Verbindungen der Formel (1)



5 und (2)



- 10 worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, und  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl bedeuten, und M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht, im Gewichtsverhältnis von (1) : (2) = 95:5 bis 75:25.
- 15 2. Flotationsreagenz nach Anspruch 1, worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkylgruppen stehen.
3. Flotationsreagenz nach Anspruch 1 und/oder 2, worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkylgruppen stehen.
- 20 4. Flotationsreagenz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin das Mischungsverhältnis der Verbindungen der Formeln 1 und 2 zwischen 93:7 und 80:20 nach Gewicht liegt.
- 25 5. Flotationsreagenz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, das bis zu 50 Gew.-% an Diethylenglykol, Monoethanolamin und/oder Diethanolamin enthält.

6. Verwendung eines Flotationsreagenzes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Flotation sulfidischer Erze.